

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002347853 A**

(43) Date of publication of application: **04.12.02**

(51) Int. Cl

**B65D 81/26**  
**B32B 27/18**  
**B65D 65/40**  
**B65D 81/24**  
**C08K 5/09**  
**C08L 23/08**  
**C08L 27/08**  
**C08L101/00**

(21) Application number: **2002030969**

(22) Date of filing: **07.02.02**

(30) Priority: **07.02.01 US 2001 778326**

(71) Applicant: **SONOCO DEVELOPMENT INC**

(72) Inventor: **MCKNIGHT DAVID E**

(54) **PACKAGE AND METHOD FOR DIFFERENTIAL OXYGEN SCAVENGING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a package for protecting oxygen-sensitive products from damage or degradation due to oxygen contamination.

SOLUTION: The package contains at least two oxygen

scavenging materials having different oxygen scavenging properties and arranged so that oxygen contamination from different sources is effectively eliminated. A preferred package contains at least one oxygen scavenging material to effectively absorb head space oxygen, and at least one oxygen scavenging material to effectively absorb ingress oxygen.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-347853  
(P2002-347853A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 6 5 D	81/26	B 6 5 D 81/26	R 3 E 0 6 7
B 3 2 B	27/18	B 3 2 B 27/18	C 3 E 0 8 6
B 6 5 D	65/40	B 6 5 D 65/40	D 4 F 1 0 0
	81/24	81/24	D 4 J 0 0 2
C 0 8 K	5/09	C 0 8 K 5/09	
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-30969(P2002-30969)

(22) 出願日 平成14年2月7日 (2002. 2. 7)

(31) 優先権主張番号 0 9 / 7 7 8 3 2 6

(32) 優先日 平成13年2月7日 (2001. 2. 7)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 599173930

ソノコ・デベロプメント・インコーポレイ  
テッド  
アメリカ合衆国29550サウスカロライナ州  
ハーツビル、ノース・セカンド・ストリー  
ト

(74) 代理人 10006/817

弁理士 倉内 基弘 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 示差酸素掃去用の包装体及び方法

(57) 【要約】

【課題】 酸素感性製品を酸素汚染による被害又は劣化から保護するための包装体を提供する。

【解決手段】 異なる酸素掃去性を有する少なくとも2種の酸素掃去用物質を、異なる源からの酸素汚染が効果的に除去されるように配置することを構成要件とする。好ましい包装体は、ヘッドスペース酸素を効果的に吸収するための少なくとも1種の酸素掃去用物質と、侵入酸素を効果的に吸収するための少なくとも1種の酸素掃去用物質とを含有する。

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヘッドスペース酸素を掃去するための少なくとも1種の物質と侵入酸素を掃去するための少なくとも1種の物質とを含む酸素感性製品用包装体。

【請求項2】 (a) ヘッドスペース酸素を掃去するための物質が、包装製品の酸素消費速度よりも約0.5倍大きい酸素消費速度、及びヘッドスペース中の実質上全部の酸素を吸収することができる酸素容量を有し、そして(b) 侵入酸素を掃去するための物質が、包装体の酸素透過率に少なくとも等しい酸素消費速度、並びに包装体の酸素透過率、包装体の総面積及び包装体の予測保存寿命を持つ製品にほぼ等しい酸素容量を有する、請求項1記載の包装体。

【請求項3】 酸素掃去用物質が、1種又はそれ以上の放射線活性化可能な被酸化性有機重合体及び遷移金属触媒を含む組成物である請求項1記載の包装体。

【請求項4】 1種又はそれ以上の被酸化性有機重合体が、エチレン式不飽和炭化水素、ポリ塩化ビニリデン、及びペンダント3-シクロヘキセニル部分を有するポリエチレン系化合物よりなる群から選択される請求項3記載の包装体。

【請求項5】 ペンダント3-シクロヘキセニル部分を有するポリエチレン系化合物が、エチレン-アクリル酸シクロヘキセニルメチル共重合体(ECHA)又はエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸シクロヘキセニルメチル三元共重合体重合体(EMCM)からなる請求項4記載の包装体。

【請求項6】 遷移金属触媒が、鉄、ニッケル、銅、マグネシウム及びコバルトよりなる群から選択される請求項3記載の包装体。

【請求項7】 遷移金属触媒が遷移金属塩である請求項6記載の包装体。

【請求項8】 遷移金属塩が2-エチルヘキサン酸コバルト(II)又はネオデカン酸コバルト(II)である請求項7記載の包装体。

【請求項9】 組成物がポリ塩化ビニリデン被覆重合体フィルム及びコバルト金属塩触媒を含む請求項3記載の包装体。

【請求項10】 組成物が光重合開始剤を更に含む請求項3記載の包装体。

【請求項11】 光重合開始剤が低移行性光重合開始剤である請求項10記載の包装体。

【請求項12】 低移行性光重合開始剤がトリベンゾイルトリフェニルベンゼン(BBP<sup>3</sup>)である請求項11記載の包装体。

【請求項13】 包装体が少なくとも2つの層を含む請求項1記載の包装体。

【請求項14】 少なくとも1つの層がヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含み、そして少なくとも1つの層が侵入酸素を掃去するための物質を含む請求項1

3記載の包装体。

【請求項15】 ヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含む層が、侵入酸素を掃去するための物質を含む層よりも製品に対して近くに配置され、そして侵入酸素を掃去するための物質を含む層が、ヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含む層よりも包装体の外部に対して近くに配置される請求項14記載の包装体。

【請求項16】 (a) 製品に対して最も近い内部シーラント層、

(b) ヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含む第一掃去層であって、内部シーラント層の上に重ねられた第一掃去層、

(c) 内部シーラント層と第一掃去層との間に存在してこれらの層と一緒に結合させるための随意要素としての結束層、

(d) 侵入酸素を掃去するための物質を含む第二掃去層であって、第一掃去層の上に重ねられた第二掃去層、及び

(e) 第二掃去層の上に重ねられる外部シーラント層、を含む請求項15記載の包装体。

【請求項17】 第一及び第二酸素掃去層が、1種又はそれ以上の放射線活性化可能な被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む請求項16記載の包装体。

【請求項18】 酸素感性製品を酸素汚染による被害又は劣化から保護する方法において、該製品を、ヘッドスペース酸素を掃去するための少なくとも1種の物質と侵入酸素を掃去するための少なくとも1種の物質とを含む物品内に包装することからなる酸素感性製品の保護法。

【請求項19】 ヘッドスペース酸素を掃去するための物質と侵入酸素を掃去するための物質とが、1種又はそれ以上の放射線活性化可能な被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む組成物である請求項18記載の保護法。

【請求項20】 物品が複数の層を含み、そして少なくとも1つの層がヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含み、少なくとも1つの層が侵入酸素を掃去するための物質を含む請求項19記載の方法。

【請求項21】 示差酸素掃去性を有する包装体の製造法において、

(a) ヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含む少なくとも1つの層と侵入酸素を掃去するための物質を含む少なくとも1つの層とを含むフィルムを準備し、

(b) このフィルムを二次成形して包装体にする、ことからなる包装体の製造法。

【請求項22】 ヘッドスペース酸素を掃去するための物質と侵入酸素を掃去するための物質とが、1種又はそれ以上の放射線活性化可能な被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む組成物である請求項21記載の製造法。

【請求項23】 ヘッドスペース酸素を掃去するための物質を含む少なくとも1つの層と侵入酸素を掃去するための物質を含む少なくとも1つの層とを含む多層フィル

ム。

【請求項24】 ヘッドスペース酸素を掃去するための物質と侵入酸素を掃去するための物質とが、1種又はそれ以上の放射線活性化可能な被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む組成物である請求項23記載のフィルム。

【請求項25】 (a) ヘッドスペース酸素を掃去するための物質が、ヘッドスペース酸素レベルを1週間の期間にわたって少なくとも約90%減少させるのに十分な酸素消費速度、及びヘッドスペース中の実質上全部の酸素を吸収することができる酸素容量を有し、そして

(b) 侵入酸素を掃去するための物質が、包装体の酸素透過率に少なくとも等しい酸素消費速度、並びに包装体の酸素透過率、包装体の総面積及び包装体の予測保存寿命を持つ製品にはほぼ等しい酸素容量を有する、請求項1記載の包装体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素感性製品特に食品及び飲料製品を収容する包装体中の酸素を掃去するための物品及び方法に関する。

【0002】

【従来の技術】酸素感性製品の酸素への暴露を制限すると、その製品の品質や“保存寿命”が維持向上されることは周知である。包装系に入れた酸素感性製品の酸素暴露を制限することによって、その製品の品質が維持され、そして酸素汚染による品質低下又は被害が回避される。加えて、かかる包装体は在庫中の製品をより長く保ち、これによって廃棄や再貯蔵しなければならないことから招かれるコストが減少される。

【0003】包装体における酸素汚染には、2つの主要な源、即ち、ヘッドスペース酸素及び侵入酸素がある。ヘッドスペース酸素は、製品を包装材料内に密封した後に包装体中に残留する酸素である。侵入酸素は、包装体壁を通して直接に拡散する、又は包装体の空隙若しくは穴（特にシール部における）を通して包装体に入る酸素である。ヘッドスペース酸素による汚染は、包装体を初めにシールしたときにだけ発生する。これとは対照的に、侵入酸素は、包装体をシールするときからそれが消費者によって開かれるまで包装体に徐々に侵入する。時間の経過と共に、かなりの量の酸素が侵入酸素として包装体に入る可能性がある。それ故に、その高酸素濃度が包装製品に被害又は劣化を及ぼす可能性がある前に比較的少量のヘッドスペース酸素を迅速に除去すること、そして包装体が棚ざしにされる間に侵入酸素を徐々にしかし連続的に除去して時間の経過における酸素の有意の堆積を防止することが望ましい。ヘッドスペース酸素を迅速に除去し且つ侵入酸素を長時間にわたって吸収することができる包装体は、酸素感性製品に対して有意の保護を提供するであろう。

【0004】食品包装産業では、包装製品の酸素汚染を

制限するための幾つかの手段が開発されている。例えば、各製品は、変性雰囲気下に包装されること（“変性雰囲気包装”又はMAPと称される）ができ、又は真空中で包装されることができる。これらの技術では、ヘッドスペース酸素からの汚染を減少又は排除する包装プロセスにおいて酸素減少雰囲気を使用される。しかしながら、MAP又は真空包装加工処理はコスト高であり、そして侵入酸素からのその後の汚染を防止しない。実際に、部分又は完全真空による包装は、恐らく包装体壁の酸素透過率を向上させるであろう。

【0005】バリアフィルム包装プロセスでは、酸素が包装体の内部に入るのを物理的に防止する包装体壁中に各種の物質が使用される。しかしながら、かかるプロセスは、ヘッドスペース酸素による汚染を防止せず、又は包装体シールにおける穴若しくは空隙からの酸素の侵入を防止しない。更に、包装体壁を完全に酸素不透過性にすることは、例えば、材料コストの増加及び包装体の受け入れできないほどの高い重量や剛性において禁止的になる場合が多い。それ故に、工業的上効果的に機能する包装体は、典型的には、侵入酸素からの汚染をある程度有している。

【0006】包装体において酸素暴露を制限するための他の手段は、酸素掃去剤を包装体の構造中に組み入れることを包含する。酸素掃去剤は、所定の環境からの酸素の量を消費、枯渇又は減少させる物質である。

【0007】例えば、包装体のキャビティ内に酸素掃去用物質をサッシェ(sachet)として含めることができる。サッシェの挿入は包装作業において追加的な操作を必要とし、かくしてコストや生産時間が増加する。また、サッシェは製品によって通常占められる空間を塞ぐ。サッシェはヘッドスペース酸素を掃去するのに効果的であるかもしれないが、それらは、侵入酸素が包装体に入りそして掃去前に製品と接触するのを停止することができない。更に、サッシェの使用は、安全性の関心を引き起こす。というのは、最終ユーザーは包装製品と一緒にサッシェを不注意に消費してしまう可能性があるからである。

【0008】別法として、酸素掃去剤は、例えば、包装体壁を酸素掃去用重合体で構成することによって包装体の構造自体に組み込まれることができる。酸素掃去用物質を組み込んだ従来の包装体系は所定の包装体中において唯1種のかかる物質を使用するだけであり、かくして均質な酸素掃去性を有する包装体が生成される。

【0009】スピール氏他の米国特許5211875は、置換又は非置換エチレン式不飽和炭化水素重合体及び遷移金属触媒を含み、そして化学線又は電子ビームへの暴露時に活性化される酸素掃去剤組成物を開示している。これらの組成物は、均一な酸素掃去性を有する食品包装用材料を作るのに使用される。

【0010】コッチラン氏他の米国特許5639815

は、被酸化性重合体と遷移金属触媒との単一組成物を含む包装体壁を開示している。重合体／触媒組成物は酸素掃去剤として働き、かくして包装体壁は均質な酸素掃去性を有する。

【0011】スピール氏他の米国特許5700554は、酸素感性製品の包装に有用な物品であって、エチレン式不飽和炭化水素重合体及び遷移金属触媒を含有する物品を開示している。再び、所定の物品は単一の重合体／触媒組成物のみを含有し、かくして包装体の酸素掃去性は均質である。

【0012】カツモト氏他の米国特許5776361は、酸素感性製品を包装する際に使用するための酸素掃去用組成物であって、少なくとも1種のポリテルペンと少なくとも1種の触媒とを含む酸素掃去用組成物を開示している。これらの包装体では所定の包装体において単一のポリテルペン組成物が使用され、かくして均一な酸素掃去性を有する包装体が生成される。

【0013】先に記載した米国特許に開示される包装体はある種の全酸素掃去性を有するように強化されることができ、かくしてヘッドスペース酸素又は侵入酸素のどちらか（しかし、両方でない）が随意に除去される。別法として、中間酸素掃去性を有する物質を所定の包装体において使用してヘッドスペース酸素又は侵入酸素による汚染の両方に対して同時に抵抗することができ、かくしてどちらかの源からの酸素の最適以下の除去がもたらされる。それ故に、要求されるものは、ヘッドスペース酸素及び侵入酸素の両方の効果的な除去を可能にする示差酸素掃去性を持った包装体である。

#### 【0014】定義

“ヘッドスペース酸素”は、製品を包装材料内に密封した後に包装体に残留する酸素である。“侵入酸素”は、包装体壁を通して直接に拡散する酸素、又は包装体における空隙若しくは穴を通して包装体に入る酸素である。“酸素掃去剤”又は“酸素掃去用物質”は、所定の環境からの酸素の量を消費、枯渇又は減少させる物質である。“酸素掃去能”（以後、“容量”）は、掃去用物質の単位質量当たり消費される酸素の総量である。容量の典型的な単位は、物質1g当たりの酸素の $\text{cc}/\text{cm}^3$ （ $\text{cc}$ ）である。

【0015】酸素掃去用物質の“酸素掃去速度”（以後、“速度”）は、掃去用物質の単位質量当たり単位時間で消費される酸素の量である。速度の典型的な単位は $\text{cc}/\text{g}/\text{日}$ である。“高速度酸素掃去用物質”又は“高速度物質”は、ヘッドスペース酸素を掃去するように選択又は設計された酸素掃去剤である。“低速度酸素掃去用物質”又は“低速度物質”は、進入酸素を掃去するように選択又は設計された酸素掃去剤である。一般的には高速度物質は低速度物質よりも速い速度で酸素を掃去するけれども、高速度酸素掃去用物質及び低速度酸素掃去用物質の速度にはいくらかの重なり部分があり得る

ことを理解されたい。“酸素透過速度”又は“酸素透過率”は、酸素掃去の不在下に測定したときにある圧力において包装体壁を通る酸素の拡散速度である。酸素透過率の典型的な単位は $\text{cc}/[\text{m}^2 \cdot \text{大気圧} \cdot \text{日}]$ である。

#### 【0016】発明の概要

本発明の1つの面では、異なる酸素掃去性を有する少なくとも2種の酸素掃去用物質を含む酸素感性製品用包装体が提供される。各酸素掃去用物質の酸素掃去性は速度及び容量を包含する。本発明の包装体を構成する酸素掃去用物質の間では速度、容量又は両者のいずれかが異なることができる。

【0017】1つの具体例では、包装体中の酸素掃去用物質は、ヘッドスペース酸素を吸収するための少なくとも1種の高速度物質と侵入酸素を吸収するための少なくとも1種の低速度物質とを含む。好ましくは、高速度物質は、包装製品による酸素吸収の速度よりも有意に高い速度、及びヘッドスペース中の酸素を実質上全部消費することができる容量を有する。低速度物質は、包装体の酸素透過率に少なくとも等しい速度、並びに（1）包装体の酸素透過率、（2）包装体の総面積及び（3）包装体の予測保存寿命を持つ製品にほぼ等しい容量を有するのが好ましい。

【0018】他の面では、少なくとも1種の高速度酸素掃去剤はヘッドスペース酸素を掃去するように包装体中に配置され、そして少なくとも1種の低速度酸素掃去剤は侵入酸素を掃去するように包装体中に配置される。1つの具体例では、包装体は積層（即ち、多層）形態にあり、そしてヘッドスペース酸素を吸収するための高速度物質の少なくとも1つの層及び侵入酸素を吸収するための低速度物質の少なくとも1つの層を含む。好ましくは、高速度物質の少なくとも1つの層は、低速度物質よりも包装体の内部空隙に対して近くに（即ち、製品に対してより近くに）配置され、そして低速度物質の少なくとも1つの層は、高速度物質よりも包装体の外部に対して近くに配置される。

【0019】本発明の他の面では、包装体は、1種よりも多くの高速度物質及び／又は1種よりも多くの低速度物質を、ヘッドスペース酸素及び侵入酸素の有効な吸収を可能にする任意の配置で含むことができる。

【0020】本発明の包装体には、任意の調整可能な速度の酸素掃去用物質、例えば、1種又はそれ以上の被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む組成物を使用することができる。被酸化性有機重合体及び金属触媒を含む放射線活性性組成物が好ましい。

【0021】他の面では、本発明は、示差酸素掃去性を有する包装体の製造法であって、少なくとも1種の高速度物質及び少なくとも1種の低速度物質を随意要素としての他の層と一緒に含むフィルムを二次成形して包装体にするところからなる包装体の製造法を提供する。

【0022】また、少なくとも1種の高速度物質及び少なくとも1種の低速度物質を随意要素としての他の層と一緒に含む、本発明の示差酸素掃去用包装体を構成する多層フィルムも提供される。

【0023】本発明の更に他の面では、異なる酸素掃去性を有する少なくとも2種の酸素掃去用物質を含む物品中に酸素感性製品を包装することによって該酸素感性製品を酸素汚染による被害又は劣化から保護する方法が提供される。

【0024】

【発明の実施の形態】発明の具体的な説明

本発明は、示差酸素掃去性を有する包装物品に関する。好適な物品としては、硬質容器、軟質包装体又は両者の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。典型的な硬質又は半硬質物品としては、プラスチック、紙若しくは厚紙カートン又はボトル、例えば、ジュース用容器、ソフトドリンク用容器、100～1000 $\mu$ mの範囲内の壁厚を有する熱成形トレー又はカップが挙げられる。典型的な軟質包装体としては、多くの食品を包装するのに使用されるものが挙げられるが、これらは5～250 $\mu$ mの厚さを有することができる。好ましくは、かかる物品の壁は物質の多層からなる。包装物品は、酸素感性製品、例えば、食品及び飲料品、医薬品、酸素感性医療製品、並びに腐食性金属又は製品、例えば電子装置を包装するのに使用されることができる。酸素汚染を特に受けやすい食品及び飲料品としては、ビール（特にラガービール）、ワイン（特に白）、フルーツジュース、炭酸ソフトドリンク、フルーツ、ナッツ、野菜、肉製品、ベビー食品、コーヒー、ソース及び酪農製品が挙げられる。

【0025】本発明の包装体は、少なくとも2種の酸素掃去用物質であって、各々の物質が異なる酸素掃去性を有するようなものからなる。本発明の包装体を構成する酸素掃去用物質の間では、速度、容量又は両者のいずれかが異なりうる。異なる酸素掃去用物質は、異なる源からの酸素汚染、例えばヘッドスペース酸素又は侵入酸素の汚染を軽減する能力を得るように選択又は設計される。好ましくは、包装体は、ヘッドスペース酸素を掃去するための1種又はそれ以上の高速度酸素掃去用物質と、侵入酸素を掃去するための1種又はそれ以上の低速度酸素掃去用物質とを含む。

【0026】ヘッドスペース酸素をできるだけ迅速に除去して包装製品の被害又は劣化を最小限にするのが望ましい。それ故に、ヘッドスペースから酸素を吸収させるためには、包装製品による酸素吸収速度よりも有意に高い酸素掃去速度を有する高速度酸素吸収用物質を使用するのが好ましい。このことは、酸素に暴露された食品又は飲料品が消費者に対して異色、異臭又は異味を示するような食品包装業界において特に重要である。

【0027】本明細書において、包装製品よりも有意に

大きい速度を有する酸素掃去用物質とは、包装製品よりも少なくとも約0.5倍大きい速度で、好ましくは包装製品よりも少なくとも約1倍大きい速度で、そして最も好ましくは包装製品よりも少なくとも約2倍大きい速度で酸素を掃去するものを表わす。特に好ましい高速度物質は、酸素を包装製品よりも少なくとも約1.5～約10倍大きい速度で、例えば包装製品よりも少なくとも約2～約7倍大きい速度で酸素を掃去する。製品の酸素吸収速度を測定する技術は斯界において周知である。

【0028】極めて高い速度、例えば、包装製品の掃去速度よりも10倍高い速度を有する高速度物質を使用することができる。しかしながら、かかる物質を包装体において使用するコストは、特に平均的な消費者がそれよりも低い掃去速度を有する高速度物質を使用して引き起こされる可能性がある制限された製品劣化で満足されうるときの利益よりも高くなる可能性がある。かくして、単位コストと消費者が受け入れる製品劣化の程度との間のバランスが使用する高速度物質の掃去速度を選択する際の他の考慮事項になる。

【0029】また、包装体の寸法や形状、包装製品のタイプや量、ヘッドスペース中に捕捉されることが予測される酸素の量、予期される貯蔵条件などの如き因子も、選択されるヘッドスペース酸素掃去速度に影響を及ぼす可能性がある。当業者はこれらの因子に精通しており、そして包装製品をヘッドスペース酸素から適切に保護する高速度物質の速度を選択するためにそれらの因子を容易に考慮することができる。

【0030】また、高速度物質の速度は、製品の酸素吸収速度に関係なく選択されることができる。例えば、包装後の最初の24時間においてヘッドスペース酸素レベルの少なくとも50%の減少、好ましくは少なくとも90%の減少が本発明の包装体及び方法で使用するのに好適である。好ましくは、1週間の期間内にヘッドスペース酸素レベルの約90%よりも大きい、好ましくは約95%よりも大きいそして最も好ましくは約99%よりも大きい減少をもたらす速度を有する酸素掃去用物質が本発明の包装体及び方法において使用される。

【0031】例えば、ヘッドスペース酸素を吸収するのに有用な酸素吸収用物質は、少なくとも約30cc/g/日、好ましくは約35～45cc/g/日の間、そして最も好ましくは少なくとも約55cc/g/日の速度を有することができる。

【0032】ヘッドスペース酸素を除去するのに使用される酸素掃去用物質の容量は、ヘッドスペース内に含有されることが予測される酸素を実質上全部消費するのに少なくとも十分なだけ大きくなければならない。本明細書において、ヘッドスペース酸素を実質上全部消費する容量とは、ヘッドスペース中に含有される酸素の少なくとも約90%、好ましくは少なくとも約95%そして最も好ましくは少なくとも約99%が酸素掃去用物質によ

って消費されることができることを意味する。

【0033】侵入酸素を除去するためには、低速度を有する酸素掃去用物質、好ましくは包装体の侵入酸素透過速度と整合するものを使用するのが望ましい。包装体の酸素透過率は、例えばコチラン氏他の米国特許5636815に開示されるような斯界に公知の技術によって評価されることができる。必要ならば、該特許の開示を参照されたい。

【0034】一般には、酸素透過率は、包装体又は包装体壁を不活性な酸素掃去用物質（例えば、金属触媒を含まない被酸化性重合体）で構成しそして包装体の限定領域を温度及び湿度の標準条件下に酸素圧差に暴露することによって測定されることができる。例えば、包装体又は包装体壁は、23℃及び50%湿度において、一方の側を本質上ゼロの酸素分圧（ $pO_2$ ）にそして他方の側を0.21気圧の $pO_2$ に暴露させることができる。これらの条件下に酸素が包装体壁を横切る際の速度は、侵入酸素が棚ざらしになっている包装体に入る速度を評価するのに使用されることができる。それ故に、侵入酸素を効果的に掃去するのに要求される低速度物質の速度は、かかる測定値を基にすることができる。

【0035】例えば、包装体の酸素透過率を $1.5cc/[m^2 \text{ 大気圧} \cdot \text{日}]$ で測定する場合には、酸素掃去用物質の速度は、この値にほぼ等しいか又はそれよりも大きくなければならない。好ましくは、低速度物質の速度は酸素透過率に少なくとも等しい。

【0036】低速度物質の容量は、

(1) 包装体の酸素透過率（ $1.5cc/[m^2 \cdot \text{大気圧} \cdot \text{日}]$ ）

(2) 包装体総面積（ $m^2$ ）、及び

(3) 包装体の予測保存寿命（日）

を有する製品として表わされることができる。

【0037】例えば、包装体の酸素透過率が $1.5cc/[m^2 \cdot \text{大気圧} \cdot \text{日}]$ で測定され、包装体総面積が $0.3m^2$ でありそして包装体が棚ざらしにして平均8日を費やすと予測される場合には、低速度物質の容量は約3.6cc酸素になる。

【0038】一般には、高速度物質（ヘッドスペース酸素掃去剤）に要求される速度は、低速度物質（侵入酸素掃去剤）に要求される速度よりも大きい。しかしながら、ヘッドスペース酸素及び侵入酸素をそれぞれ吸収するのに使用される高速度酸素掃去用物質及び低速度酸素掃去用物質の速度にはいくらかの重なり部分があり得ることを理解されたい。

【0039】本発明に有用な酸素掃去用物質の速度及び容量は、斯界に周知の技術によって決定することができる。例えば、ある物質の酸素掃去性は、例えば米国特許5639815の例7、米国特許5211875の例2又は米国特許5736616の例30～31に記載されるように、既知量の酸素を有する容器に規定量の物質を

密封止することによって測定することができる。必要ならば、これらの特許の開示を参照されたい。容器内の酸素レベルが一定になるまで酸素の経時減少が追跡され、この時点で酸素掃去用物質がそれよりも多くの酸素を消費することができなくなると仮定される。速度は、所定質量の酸素掃去用物質について単位時間当たり密封止された容器の環境から除去された酸素の量を計算することによって決定される。容量は、初めの酸素レベルから試験の終了時の酸素レベルを差し引くことによって決定される。また、速度及び容量を決定する他の同等に有効な方法も使用することができる。

【0040】異なる酸素掃去用物質を包装体内に配置させて特定の源からの酸素を最も効率的に除去するようにするのが好ましい。例えば、ヘッドスペース酸素を主に掃去するように高速度物質を配置することができ、そして侵入酸素を主に掃去するように低速度物質を配置することができる。包装体における酸素除去用物質の最も効果的な配置は、包装体の形状（例えば、表面積対容積比）、製品のタイプ、包装条件、予測される貯蔵条件及び他のかかる条件に左右される。かくして、当業者は、包装体における酸素掃去用物質の最良の配置を確かめることができる。

【0041】包装体における異なる酸素掃去用物質の有用な配置例は、包装体が高速度物質の少なくとも1つの層及び低速度物質の少なくとも1つの層を含むところの多層又は“積層体”配置である。好ましくは、高速度物質の層は低速度物質の層よりも包装体の内部空隙に対して近くに配置され、そして低速度物質の層は高速度物質の層よりも包装体の外部に対して近くに配置される。包装体における異なる酸素掃去用物質の他の有用な配置例は、包装体の全部分が高速度又は低速度物質から主として形成されるような“ブロック”配置である。例えば、包装体を直立にして貯蔵しようとする場合には、包装体の頂部部分好ましくは頂部の $1/4 \sim 1/3$ が高速度物質からなることができる。包装体の残部は低速度物質からなることができる。積層体配置が好ましい。

【0042】また、包装体は、1種よりも多くの高速度物質及び／又は1種よりも多くの低速度物質をヘッドスペース酸素及び侵入酸素の有効な吸収を可能にする任意の配置で含むことができる。例えば、包装体が輸送時に低温に遭遇することが予測される場合には、高速度物質掃去用物質及び低速度酸素掃去用物質の2つの別個の組、即ち、高温（例えば、10℃よりも上）で有効な酸素掃去剤である1組の高速度及び低速度物質と、低温（例えば、10℃よりも下）で有効な酸素掃去剤である1組の高速度及び低速度物質とを含むことができる。低温で有効な酸素掃去用物質の例はベスピール氏他の米国特許5310497に見い出されるので、必要ならば、その開示を参照されたい。異なる高（又は低）速度物質は、各々の速度及び容量がその物質の意図する用途（即

ち、先に記載したようにヘッドスペース酸素又は侵入酸素を吸収すること)に対して適当である限り、同様の速度及び容量を有することは必要でない。

【0043】本発明の包装体には任意の速度調整可能な酸素掃去用物質を使用することができ、そして特定の包装体及び製品に対して適切な速度及び容量を有する2種又はそれ以上のかかる酸素掃去用物質を選択することは斯界の技術の範囲内である。例えば、有意量のヘッドスペース酸素を取り込む包装プロセスでは、それに応じて包装体中の高速度物質の量を増加させることができる。消費者に到達する前に輸送で又は棚ざらしで多くの時間を費やすことが予測される製品では、包装体中の低速度物質の量を増加させることができる。また、所定の包装体の酸素掃去性は、酸素掃去用物質の量を一定に保ちそしてその物質の化学組成を変えて所望の速度及び容量を得ることによって調整されることができるとを理解されたい。

【0044】好適な酸素掃去用物質は当業者に周知であり、そしてその例としては、金属触媒の存在下における1種又はそれ以上の被酸化性有機重合体の組成物が挙げられる。ある種の被酸化性重合体/触媒組成物の酸化掃去性は化学線(例えば、紫外線又は可視光線)又は電子ビーム線への暴露時に活性化される。必要ならば、例えば、ガウシエ氏他の米国特許5981676、カツモト氏他の同5776361及びチング氏他の同5736616の開示を参照されたい。被酸化性有機重合体と金属触媒との放射線活性化可能な組成物が好ましい。

【0045】放射線活性化可能な酸素掃去用組成物中に使用するのに好適な被酸化性有機重合体は斯界において周知であり、そしてその例としては、置換又は非置換エチレン式不飽和炭化水素及びそれらの混合物、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン及びブチレン-ブタジエンブロック重合体、並びにスピール氏他の米国特許5211875及び5346644(この開示を参照の対象として挙げる)、更に上記のガウシエ氏他の米国特許5981676に記載されるものが挙げられる。他の好適な被酸化性有機重合体の例としては、上記の米国特許5776361に開示される如きポリテルペン、ポリ(メタキシレンジアミン-アジピン酸)(MXD6としても知られる)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル)のエステル交換によって製造することができるアクリレート、例えば、米国特許5627239に開示される如きポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸ベンジル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸テトラヒドロフルフル)、ポリ(エチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸ノボル)及びそれらの混合物、並びに、上記の米国特許5736616に開示される如き、ベンジル、アリル又はエーテル含有基を含むペンダント又は末端部分を有するポリエチレン系化合物が挙げられる。必要ならば、これらの米国特許の開示を参照さ

れたい。また、2種又はそれ以上の被酸化性重合体の混合物を使用することもできる。特に好ましい被酸化性重合体は、置換又は非置換エチレン式不飽和炭化水素、ポリ塩化ビニリデン、ペンダント3-シクロヘキセニル部分を有するポリエチレン系化合物、例えば、エチレン-アクリル酸シクロヘキセニルメチル共重合体(ECH A)又はエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸シクロヘキセニルメチル三元共重合体重合体(EMCM)である。

【0046】金属触媒も斯界において周知であり、そしてその例としては、少なくとも2つの酸化状態の間を容易に相互交換することができる遷移金属触媒が挙げられる。また、遷移金属触媒は遷移金属塩の形態にあってもよい。被酸化性重合体と混合したときの触媒中の遷移金属の酸化状態は、必ずしも活性形態の酸化状態にある必要はない。好適な遷移金属触媒は元素の周期律表の第一、第二又は第三遷移系列から選択される遷移金属を含むが、その例としては、マンガンII又はIII、鉄II又はIII、コバルトII又はIII、ニッケルII又はIII、銅I又はII、ロジウムII、III又はIII、及びルテニウムが挙げられる。遷移金属は好ましくは鉄、ニッケル又は銅であり、より好ましくはマンガン、そして最も好ましくはコバルトである。この金属の好適な対イオンとしては、塩素、酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、ネオデカン酸又はナフテン酸の各イオンが挙げられる。特に好ましい遷移金属塩としては、2-エチルヘキサン酸コバルト(II)及びネオデカン酸コバルト(II)が挙げられる。また、遷移金属塩はアイオノマーであってもよいが、この場合には重合体の対イオンが使用される。かかるアイオノマーは斯界において周知である。

【0047】被酸化性重合体/触媒組成物は、フィルム形成性物質を包装する際に有用であることが知られた1種又はそれ以上の非酸素掃去剤希釈剤重合体を更に含むことができる。一般には、これらの重合体は、熱可塑性プラスチックであって、且つ酸素掃去用フィルムを包装層として使用するのにより適応性にする半結晶質物質である。好適な希釈剤重合体としては、ポリエチレン、低密度ポリエチレン、極低密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ塩化ビニル、及びエチレン共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル、エチレン-(メタ)アクリル酸アルキル、エチレン-(メタ)アクリル酸及びエチレン-(メタ)アクリル酸アイオノマーが挙げられる。飲料容器のような硬質物品では、PETが使用される場合が多い。また、異なる希釈剤重合体のブレンドを使用することもできる。重合体希釈剤の選択は、製造しようとする包装物品及びその意図する用途に大きく左右される。かかる選択因子は斯界において周知である。例えば、ある種の重合体は、得られる物品に対



して透明性、洗浄性、バリア性、機械的特性及び／又はきめを提供することが知られている。

【0048】被酸化性重合体／触媒組成物には、金属触媒の活性化時間を短縮するために光重合開始剤を随意に添加することができる。かかる光重合開始剤は斯界において周知であり、そして例えば、上記の米国特許5981676に開示されている。好ましいものは、WO98/5179及びUS6139770に開示されるような低移行性光重合開始剤であるので、必要ならば、これらの特許の開示を参照されたい。特に好ましい低移行性光重合開始剤はトリベンゾイルトリフェニルベンゼン（BBP<sup>®</sup>）である。

【0049】被酸化性重合体／触媒組成物には、製造しようとする特定の物品に望まれる特性を付与するために、更なる添加剤を随意成分として含めることができる。かかる添加剤は斯界において周知であり、そしてその例としては、充填剤、顔料、染料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、可塑剤、難燃剤、曇り防止剤などが挙げられる。好ましくは、これらの添加剤は掃去用成分の10%よりも多くを占めず、そして添加剤の量は最も好ましくは掃去用成分の5重量%未満である。

【0050】先に記載した被酸化性重合体と触媒と他の成分との混合は、50～300℃の範囲内の温度において熔融混合することによって行われるのが好ましい。しかしながら、溶剤の使用に続く蒸発の如き当該技術の範囲内の別の混合技術を使用することもできる。混合は、最終物品若しくはプレフォームの形成直後に行われてもよく、又は最終包装物品の製造において後で使用するための供給原料若しくはマスターバッチの形成の後に行われてもよい。酸素掃去用組成物からフィルム層又は物品を作るときに、混合に続いて、（共）押出、溶剤流延、射出成形、延伸吹込成形、配向、熱成形、押出被覆、被覆硬化、積層化又はこれらの組み合わせを実施することができる。

【0051】被酸化性重合体と金属触媒との放射活性化組成物からなる酸素掃去用物質では、その酸素掃去性は、被酸化性重合体と触媒との相対量に主として左右される。被酸化性重合体の主な機能は掃去プロセス中に酸素と不可逆的に反応することであり、そして触媒の主な機能は酸素と重合体との不可逆的反応を促進させることである。それ故に、容量は組成物中の被酸化性重合体の量に正比例し、そして速度は組成物中の触媒の量に正比例する。所望の容量及び速度を有する酸素掃去用物質を製造するために重合体／触媒比を変えることは当該技術の範囲内である。典型的には、被酸化性重合体の量は、組成物の1～99重量%好ましくは10～99重量%の範囲内であってよく、そして触媒の量は金属含量のみ（配位子、対イオンなどを除いて）を基にして掃去用成分の0.001～1%（10～10,000ppm）の範囲内であってよい。もしも1種又はそれ以上の希釈剤

重合体を使用する場合には、これらの重合体は、合計して掃去用成分の99重量%ほどの多くを占めることができる。触媒の量が約0.5%又はそれ以下である場合には、被酸化性重合体は、随意成分としての他の成分と一緒にあって、組成物の実質上全部を構成することになる。好ましい高速度組成物は3：1又は9：2の重合体／触媒比を有するようなものであり、そして好ましい低速度組成物は9：1の重合体／触媒比を有するようなものである。

【0052】酸素掃去用物質は、軟質若しくは硬質単層又は多層物品において使用されることができる。酸素掃去用物質からなる層は任意の有用な形態、例えば、“配向”又は“熱収縮性”フィルムを含めたストックフィルム（これらは、最終的には、バック又は他の軟質包装体として加工処理されることができる）であってよい。また、酸素掃去用物質の層は、包装キャビティ中に配置しようとするシートインサートの形態にあってもよい。飲料容器や熱成形トレイ又はカップのような硬質物品では、酸素掃去用物質の層は、容器壁内にあっても、又は容器のふた若しくはキャップと一緒に若しくはそれらに配置されたライナーの形態にあってもよい。また、酸素掃去用物質の層は、先に記載した物品のどれか1つの上に被覆若しくは積層されてもよく、又は重合体（即ち、ポリエステル）フィルムのような固体支持体の上に被覆されることもできる。例えば、好ましい酸素掃去用物質は、ポリ塩化ビニリデン被覆ポリエステルフィルム及びネオデカン酸コバルト（II）を含む。

【0053】また、本発明の多層物品は、1つ又はそれ以上の酸素バリア、即ち、室温（約25℃）において500cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>（cc/m<sup>2</sup>）/日/大気圧又はそれ以下の酸素透過率を有する物質の層を含むことができる。典型的な酸素バリアは斯界に周知であり、そして例えば、ポリ（エチレンビニルアルコール）、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ（二塩化ビニリデン）、ポリエチレンテレフタレート、シリカ及びポリアミドからなることができる。また、先に記載したある種の物質の共重合体、金属箔層、金属化フィルム、珪素及びアルミニウム酸化物被覆フィルム、液晶重合体層、及びナノ複合体の層を酸素バリアとして使用することもできる。

【0054】また、本発明の多層物品は、酸素透過性の1つ又はそれ以上の層、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、置換ポリスチレン（例えば、p-置換基としてオリゴシロキサン、オリゴシラン、オリゴゲルマノシロキサン、オリゴゲルマン、又はオリゴスタンナンを有する）を含めたポリスチレン、エチレン/α-オレフィン共重合体、ポリエチレン-ポリプロピレン共重合体、及び斯界に周知の他の物質を含む層からなることができる。

【0055】本発明の多層物品を構成するのに使用され

る層は、共押出、被覆及び／又は積層化の如き斯界に周知の技術を使用して形成されることができる。酸素バリア及び酸素透過性層の他に、更なる層（接着層の如き）が上記の層のどれかに隣接して配置されてもよい。接着層に好適な組成物としては、無水物官能性ポリオレフィンの如き斯界に周知のものが挙げられる。

【0056】高速度物質の少なくとも1つの層及び低速度物質の少なくとも1つの層を随意要素としての他の層と一緒に含む多層二重掃去用フィルムは本発明の一部分と見なされる。例示的な多層二重酸素掃去用フィルムは以下の例1に記載されている。示差酸素掃去性を有する包装体を作る方法も提供されるが、この方法は、高速度物質の少なくとも1つの層及び低速度物質の少なくとも1つの層を随意要素としての1つ又はそれ以上の他の層と一緒に含むフィルムを準備し、そしてこのフィルムを二次成形して包装体にすることからなる。

【0057】1つの具体例では、少なくとも2つの層を含む食品又は飲料品用の多層軟質包装体を提供される。包装体の内部空隙に最も近い層は、ヘッドスペース酸素を掃去するための高速度酸素掃去用物質、例えば、被酸化性重合体／遷移金属触媒組成物を含むことができる。包装体の外部に最も近い層は、侵入酸素を掃去するための低速度酸素掃去用物質、例えば、侵入酸素の移行速度に整合した低い速度を有する被酸化性重合体／遷移金属触媒組成物を含むことができる。特定の用途に対して必要ならば、他のバリア及びシーラント層を存在させてもよい。

【0058】多層包装体の例示的な包装体壁の形状は、包装体壁の横断面図である図1に示されている。図1を説明すると、包装体壁は、製品に対して最も近い層から見て次の層、即ち、内部シーラント層1と、高い吸収速度を得るための9：2被酸化性重合体／金属触媒比を有しそして内部シーラント層の上に重なる第一掃去用層3と、内部シーラント層及び第一掃去用層と一緒に結合さ

せるためにこれらの層の間に存在する随意要素としての“結束層”2と、低い吸収速度を得るための9：1重合体／触媒比を有しそして第一掃去用層の上に重なる第二掃去用層4と、第二掃去用層の上に重なる随意要素としての外部シーラント層5とを含むことができる。酸素掃去用層は、市場で入手できるUV-活性化酸素掃去用重合体／触媒組成物、特にコバルト金属塩触媒を使用したポリ塩化ビニリデン被覆ポリエステルフィルム、例えば、米国サウスカロライナ州シンプソンビル所在のクリオバック・シールド・エア・コーポレーションによって製造販売される“OS1000”酸素掃去剤を含むのが好ましく、そしてエチレン-アクリル酸シクロヘキセニルメチル共重合体（ECHA）又はエチレン-アクリル酸メチル-アクリル酸シクロヘキセニルメチル三元共重合体重合体（EMCM）の組成物を含むのがより好ましいが、これらの両方とも、カルホルニア州サンラモン所在のシェブロン・ケミカル・カンパニーから入手可能である。

【0059】また、酸素感性製品を酸素汚染による被害又は劣化から保護する方法であって、本発明に従って異なる酸素掃去性を有する少なくとも2種の酸素掃去用物質を含む包装物品を準備する工程、及びかかる製品を該物品で包装する工程からなる酸素感性製品の保護法が提供される。

【0060】

【実施例】本発明を次の実施例によって例示するが、本発明はいかなる点においてもこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0061】例1—多層示差酸素掃去用フィルム

次の規格で5層“ABCDE”フィルムを作る。層Aは包装体の外部層であり、そして層Eは包装体の最内層（即ち、製品に最も近い層）である。

【0062】

【表1】

層	厚さ	組 成
A	0.5 ミル	20% LLDPE*:80% LDPE:*** ブレンド
B	0.2 ミル	酸素掃去用重合体対金属触媒の9：1比率を有する低速酸素掃去用物質
C	2.5 ミル	20% LLDPE:80% LDPE ブレンド
D	0.1 ミル	酸素掃去用重合体対金属触媒の9：2比率を有する高速酸素掃去用物質
E	0.5 ミル	20% LLDPE:80% LDPE ブレンド

\* 線状低密度ポリエチレン

\*\* 低密度ポリエチレン

【0063】各層を吹込フィルムキャストシート被覆又は押出で共押出する。次いで、“ABCDE”フィルム

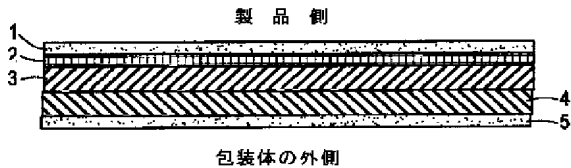
の“A”側をPET／インキ／接着剤／金属化表面／PETフィルムの上に接着積層化する。最終積層体を、例

えば、水平又は垂直型充填シール技術によってブリックパッケージコーヒー用の示差酸素掃去用包装体を作るのに使用する。

【 0 0 6 4 】本明細書に記載したすべての文献を参照の対象として挙げる。本発明はその精神又は必須要件から逸脱せずにここに詳細に記載した形態以外の特定の形態で具体化することができるので、本発明の範囲を表わすものとして上記の記載よりもむしろ特許請求の範囲の記載を参照されたい。

- 【図面の簡単な説明】
- 【図 1】本発明に従った包装体の一例の横断面を示す断面図である。
- 【符号の説明】
- 1 内部シーラント層
  - 2 結束層
  - 3 第一掃去用層
  - 4 第二掃去用層
  - 5 外部シーラント層

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	(参考)
C O 8 L	23/08	C O 8 L	23/08
	27/08		27/08
	101/00		101/00
(72)発明者	デイビッド・イー・マックナイト アメリカ合衆国サウスカロライナ州フロ レンス、トゥック・プレイス1125	F ターム(参考)	3E067 AB01 AB04 AB08 AB09 AB14 AB16 AB23 AB24 AB26 AB28 AB41 AB81 AB83 BA02A BA03A BA07A BA10A BA17A BB11A BB14A BB15A BB21A BB22A BB25A BB26A BC02A CA01 CA06 EA04 EA06 FB01 GA25 GB13 GD07 GD10 3E086 AC35 BA04 BA15 BB05 CA01 CA11 4F100 AB01A AB02A AB15A AB16A AB17A AK01A AK16A AK70A AK71A AR00A BA02 BA04 BA07 BA10C BA10D EC17 EC172 EH17 EH172 GB23 JD03 JD03A JD03B JD14A JL08A JL12C JL12D 4J002 BB041 BD101 EG046 GG02